

PHASE TRANSITION TYPE OPTICAL RECORDING MEDIUM

Patent number: JP11144320
Publication date: 1999-05-28
Inventor: HARIGAI MASATO; KINOSHITA MIKIO
Applicant: RICOH KK
Classification:
- international: G11B7/24
- european:
Application number: JP19970322289 19971107
Priority number(s): JP19970322289 19971107

[Report a data error here](#)

Abstract of JP11144320

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a phase transition type optical recording medium which is lessened in the thermal damage of a reflection heat radiating layer accompanying recording and erasing and is improved in repetitive characteristics. **SOLUTION:** The reflection heat radiating layer of the phase transition type optical recording medium having at least a recording layer and the reflection heat radiating layer on a substrate consists of an alloy of Ag-Pd, Al-Ti, Al-Ni or Al-Zr. The reflection heat radiating layer has such a concn. gradient that the concn. of Ag or Al among the metal elements forming the alloy is higher on the incident side of a laser beam and lower nearer the free surface side in the thickness direction of the reflection heat radiating layer and that the concn. of Pd, Ti, Ni or Zr is lower on the incident light of the laser beam and is higher nearer the free surface side.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USP10)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-144320

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 1 1 B 7/24	5 3 8	G 1 1 B 7/24 5 3 8 E

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平9-322289	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成9年(1997)11月7日	(72) 発明者	針谷 真人 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	木下 幹夫 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(74) 代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 相変化型光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 記録および消去に伴う反射放熱層の熱ダメージを低減させ、繰り返し特性を向上させた相変化型光記録媒体を得る。

【解決手段】 基板上に少なくとも記録層および反射放熱層を有する相変化型光記録媒体において、前記反射放熱層がAg-Pd、Al-Ti、Al-NiまたはAl-Zrの合金からなり、かつ、該反射放熱層の厚さ方向において、前記合金を形成する金属元素のうちAgまたはAlの濃度がレーザ光の入射側で高く自由表面側に近づくほど低くなり、一方、Pd、Ti、NiまたはZrの濃度がレーザ光の入射側で低く、自由表面側に近づくほど高くなる濃度勾配を有することを特徴とする相変化型光記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に少なくとも記録層および反射放熱層を有する相変化型光記録媒体において、前記反射放熱層が $Ag-Pd$ 、 $Al-Ti$ 、 $Al-Ni$ または $Al-Zr$ の合金からなり、かつ、該反射放熱層の厚さ方向において、前記合金を形成する金属元素のうち Ag または Al の濃度がレーザ光の入射側で高く自由表面側に近づくほど低くなり、一方、 Pd 、 Ti 、 Ni または Zr の濃度がレーザ光の入射側で低く、自由表面側に近づくほど高くなる濃度勾配を有することを特徴とする相変化型光記録媒体。

【請求項 2】 請求項 1 記載の相変化型光記録媒体において、前記金属元素の濃度勾配に応じて前記反射放熱層の厚さ方向に熱伝導率の勾配を有することを特徴とする相変化型光記録媒体。

【請求項 3】 請求項 1 記載の相変化型光記録媒体において、前記金属元素の濃度勾配に応じて前記反射放熱層の厚さ方向に反射率の勾配を有することを特徴とする相変化型光記録媒体。

【請求項 4】 請求項 2 記載の相変化型光記録媒体において、前記熱伝導率が前記反射放熱層のレーザ光の入射側で大きく、自由表面側に近づくほど小さくなることを特徴とする相変化型光記録媒体。

【請求項 5】 請求項 3 記載の相変化型光記録媒体において、前記反射率が前記反射放熱層のレーザ光の入射側で高く、自由表面側に近づくほど低くなることを特徴とする相変化型光記録媒体。

【請求項 6】 請求項 1～5 記載の相変化型光記録媒体において、前記反射放熱層を形成する $Ag-Pd$ からなる合金の組成が Ag_xPd_{1-x} (ただし、 x が $60\% \leq x \leq 90\%$ の範囲にある) からなることを特徴とする相変化型光記録媒体。

【請求項 7】 請求項 1～6 記載のいずれかの相変化型光記録媒体において、前記記録層が $Ag-In-Sb-Te-X$ (ただし、 X は N 、 P 、 Zn 、 C 、 Cl の中から選択された少なくとも 1 種) からなることを特徴とする相変化型光記録媒体。

【請求項 8】 請求項 5 または 6 記載の相変化型光記録媒体において、反射放熱層のレーザ光入射側と自由表面側との反射率の差が 6% 以上 15% 以下であることを特徴とする相変化型光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、相変化型光記録媒体、詳細には耐久性を向上させた反射放熱層を有する相変化型光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 相変化型光記録媒体は例えば図 1 に示すように、基板 1 上に、下部誘電体保護層 2、記録層 3、上部耐熱保護層 4、反射放熱層 5 を順次積層した構成か

らなる。反射放熱層 5 の機能は、第一に、入射したレーザ光を効率よく記録層に吸収させること、第二に、記録層にレーザ光を吸収させるに伴い発生する熱を放熱することである。従ってこの反射放熱層に使用される金属としては反射率が高く、かつ、熱伝導率が高い Au 、 Ag 、 Cu 、 Al 等であり、必要に応じてこれに Ti 、 Ta 、 Ni 、 Co 、 Si 、 Mn 、 Mg 、 Cr 等が添加された合金が使用されている（特開昭 57-20933 号公報参照）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このような中で、現在、反射放熱層材料として主として使用されているのは Al 合金である。それは Au は物性的には満足のゆくものであるがコストが高い。また、 Ag は硫化の点で問題があるとされているからである。しかしながら、相変化型光記録媒体の記録は、レーザ光により記録層を溶融させ急冷により記録マークを形成する方式であるため、熱によるダメージが大きく、記録／消去の繰り返し特性に問題が生じる。

【0004】 これは Al 単体の場合は記録／消去を繰り返すうちに酸化等の劣化が生じ、酸化を防止するために Ti 、 Cr 、 Ni 等の元素を添加すると熱伝導率が小さくなり熱の放熱機能が低下し、結果的に大きな熱ダメージを受けることになる。そこで、このような欠点を解決するために反射放熱層を Al と Al 合金の 2 層にすること、あるいはまた、 Al 層と Ni 、 Ti 等から選択された元素からなる層とを積層する層間に Al に前記選択された元素を拡散させた合金層を設けることが提案されている（特開平 8-96413 号公報参照）。しかしながら、このように金属層を追加してゆくことはコスト的に極めて不利である。

【0005】 本発明はこのような状況に鑑みてなされたもので、記録／消去の繰り返しによる反射放熱層の熱ダメージを低減させ、繰り返し特性を向上させた相変化型光記録媒体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、第一に、基板上に少なくとも記録層および反射放熱層を有する相変化型光記録媒体において、前記反射放熱層が $Ag-Pd$ 、 $Al-Ti$ 、 $Al-Ni$ または $Al-Zr$ の合金からなり、かつ、該反射放熱層の厚さ方向において、前記合金を形成する金属元素のうち Ag または Al の濃度がレーザ光の入射側で高く自由表面側に近づくほど低くなり、一方、 Pd 、 Ti 、 Ni または Zr の濃度がレーザ光の入射側で低く、自由表面側に近づくほど高くなる濃度勾配を有することを特徴とする相変化型光記録媒体が提供される。

【0007】 第二に、上記第一に記載した相変化型光記録媒体において、上記金属元素の濃度勾配に応じて上記反射放熱層の厚さ方向に熱伝導率の勾配を有することを

特徴とする相変化型光記録媒体が提供される。

【0008】第三に、上記第一に記載した相変化型光記録媒体において、上記金属元素の濃度勾配に応じて上記反射放熱層の厚さ方向に反射率の勾配を有することを特徴とする相変化型光記録媒体が提供される。

【0009】第四に、上記第二に記載した相変化型光記録媒体において、上記熱伝導率の勾配が上記反射放熱層のレーザ光の入射側で大きく、自由表面側に近づくほど小さくなることを特徴とする相変化型光記録媒体が提供される。

【0010】第五に、上記第三に記載した相変化型光記録媒体において、上記反射率の勾配が上記反射放熱層のレーザ光の入射側で高く、自由表面側に近づくほど低くなることを特徴とする相変化型光記録媒体が提供される。

【0011】第六に、上記第一～第五に記載した相変化型光記録媒体において、上記反射放熱層を形成する A_g-Pd からなる合金の組成が $A_g \chi P d 1-\chi$ (ただし、 χ が $60\% \leq \chi \leq 90\%$ の範囲にある) からなることを特徴とする相変化型光記録媒体が提供される。

【0012】第七に、上記第一～第六に記載したいずれかの相変化型光記録媒体において、上記記録層が $A_g-I n-S b-T e-X$ (ただし、 X は $N, P, Z n, C, C l$ の中から選択された少なくとも1種) からなることを特徴とする相変化型光記録媒体が提供される。

【0013】第八に、上記第五または第六に記載した相変化型光記録媒体において、上記反射放熱層のレーザ光入射側と自由表面側との反射率の差が6%以上15%以下であることを特徴とする相変化型光記録媒体が提供される。

【0014】以下に本発明を詳細に説明する。上述のように本発明は相変化型光記録媒体において、反射放熱層が $A_g-P d, A l-T i, A l-N i$ または $A l-Z r$ の合金からなり、かつ、該反射放熱層の厚さ方向において、前記合金を形成する金属元素のうち A_g または $A l$ の濃度がレーザ光の入射側で高く自由表面側に近づくほど低くなり、一方、 $P d, T i, N i$ または $Z r$ の濃度がレーザ光の入射側で低く、自由表面側に近づくほど高くなる濃度勾配を有することを特徴とする。即ち、反射放熱層の膜厚方向において該金属元素の濃度分布に勾配をもたせることにより該反射放熱層の熱伝導率、熱膨張率、比熱等の熱物性や反射率、透過率等の分光特性、あるいは電気伝導率や耐環境性等を制御し、これにより記録媒体の記録および消去特性、特にオーバーライト時の繰り返し特性の向上を図るものである。

【0015】例えば反射放熱層の合金として $A_g-P d$ を使用した場合、従来は A_g 中に $P d$ が一様に一定の割合で分布していたが、本発明においては反射放熱層のレーザ光の入射側に A_g 濃度が高く、反対側の自由表面側に $P d$ 濃度が高い膜が形成される、このためレーザ光の

入射側ではほぼ A_g 単独膜の反射率や熱伝導率を有することになり、 $P d$ 添加による反射率および熱伝導率の低下はレーザ光の入射側では起こらない。従って記録層へのレーザ光の効率的な吸収が可能となる。また、記録層におけるレーザ光の吸収に伴って生じる熱の放出も速やかに行われるため熱ダメージが少なく、記録/消去の繰り返し特性の向上を図ることができる。

【0016】一方、反射放熱層の自由表面側は $P d$ 濃度が高い状態となっているため、 A_g 最大の問題とされる自由表面側からの硫化による腐食を防止することができる。反射放熱層の A_g および $P d$ の組成が、 $A_g \chi P d 1-\chi$ において、特に χ が $60\% \leq \chi \leq 90\%$ の範囲が優れた結果を与える。 χ が90%以上になると $P d$ の割合が少ないので自由表面側の $p d$ の濃度が高い部分の厚さが小さくなり硫化されやすくなる。また、 χ が60%以下であると光の入射側での A_g の濃度が高い部分の厚さが小さくなるので熱伝導率が見かけ上小さくなり熱の放熱機能が低下するため繰り返し特性が劣化する。さらに、反射放熱層のレーザ光入射側と自由表面側との反射率差が6%以上、特に6%以上15%以下である場合、繰り返し特性や環境特性に優れた効果を示す。

【0017】また、本発明では記録層として $A_g-I n-S b-T e-X$ (ただし、 X は $N, P, Z n, C, C l$ から選択された少なくとも1種類の元素) を用い、これと上記反射放熱層を組み合わせることによりディスク特性の優れた記録媒体を得ることができる。ここで、 N, P は $A_g-I n-S b-T e$ の結合配位数をあげてアモルファス化を容易にする働きを持つ。また、 $Z n, C l$ は光の吸収効率を上げるため記録感度の向上につながる。

【0018】上述のごとく反射放熱層の材料として $A_g-P d$ の合金を挙げて説明したが、 $A l-T i, A l-N i$ または $A l-Z r$ の合金によっても同等の効果が得られる。

【0019】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明する(図1参照)。

【実施例1】ポリカーボネート基板1の片面上に厚さ2000Åの $Z n-S-S i O_2$ からなる下部誘電体保護層2を設け、その上に200Åの $A_g-I n-S b-T e-N-Z n$ からなる記録層3、さらに厚さ250Åの $Z n-S-S i O_2$ からなる上部誘電体保護層4を設けた。これら3つの層はいずれもマグネトロンスパッタ法により設けた。次に上部誘電体保護層4上に厚さ1500Åの $A_g-P d$ (90:10 (wt%)) からなる反射放熱層5を抵抗加熱による真空蒸着法により設け相変化型光記録媒体とした。

【0020】上述のように反射放熱層をスパッタ法でなく抵抗加熱による真空蒸着法で形成したのは、 $A_g-P d$ 合金を蒸発源とした場合、 A_g と $P d$ で蒸気圧に差が

あるため一定の真空圧下ではA gがP dよりも蒸発しやすいため反射放熱層のポリカーボネート基板側、即ちレーザ光の入射側の方がA gの濃度が高く、自由表面側にゆくにしたがってA gの濃度は低下してP d濃度が高くなるため、本発明の反射放熱層が実現しやすくなるからである。

【0021】また、熱伝導率と反射率を測定するため、ディスク基板とは別に50mm×50mm×1mmのガラス基板を配置しておき、これを利用して $\lambda=650\text{nm}$ 、780nmの反射率および熱伝導率を測定した。ただし、熱伝導率はウィーデマン・フランツの法則により電気伝導率より求めた。

【0022】また、ディスク特性の評価は記録信号としてEFMランダムパターンのオーバーライトで行った。この時の記録パワー13mW、バイアスパワー5mW、記録線速2.4m/sである。オーバーライト特性として3T信号のジッターを繰り返し回数 $n=1, 500, 1000, 3000, 5000$ 回で評価した。さらに、この記録媒体を5ppmの亜硫酸ガス中に50時間放置した後の特性も評価した。これらの特性は以下で示す実施例2～10および比較例1～2で得られた各記録媒体の特性とともに表1および表2に示す。なお、反射率は780nmの波長の測定結果のみ示す。また、反射率はガラス側および膜面側の両方から測定した。熱伝導率は膜面側からのみ測定した。

【0023】〔実施例2〕 AgXPd_{1-x} 合金として $x=80$ (wt%) のものを反射放熱層に使用した以外は実施例1と同様にして記録媒体を作製した。得られた記録媒体のディスク特性とモニターガラス上に成膜されたA g-P d膜の熱伝導率と反射率の測定結果を表1および表2に示す。

【0024】〔実施例3〕 AgXPd_{1-x} 合金として $x=70$ (wt%) のものを反射放熱層に使用した以外は実施例1と同様にして記録媒体を作製した。得られた記録媒体のディスク特性とモニターガラス上に成膜されたA g-P d膜の熱伝導率と反射率の測定結果を表1および表2に示す。

【0025】〔実施例4〕 AgXPd_{1-x} 合金として $x=60$ (wt%) のものを反射放熱層に使用した以外は実施例1と同様にして記録媒体を作製した。得られた記録媒体のディスク特性とモニターガラス上に成膜されたA g-P d膜の熱伝導率と反射率の測定結果を表1および表2に示す。

〔実施例5〕 AgXPd_{1-x} 合金として $x=95$ (wt%) のものを反射放熱層に使用した以外は実施例1と同

様にして記録媒体を作製した。得られた記録媒体のディスク特性とモニターガラス上に成膜されたA g-P d膜の熱伝導率と反射率の測定結果を表1および表2に示す。

【0026】〔実施例6〕 AgXPd_{1-x} 合金として $x=55$ (wt%) のものを反射放熱層に使用した以外は実施例1と同様にして記録媒体を作製した。得られた記録媒体のディスク特性とモニターガラス上に成膜されたA g-P d膜の熱伝導率と反射率の測定結果を表1および表2に示す。

【0027】〔実施例7〕 AgXPd_{1-x} 合金として $x=80$ (wt%) のものを反射放熱層に用い、記録層にA g-I n-S b-T e-N-C lを用いた以外は実施例1と同様にして記録媒体を作製した。得られた記録媒体のディスク特性を表2に示す。

【0028】〔実施例8〕 AgXPd_{1-x} 合金として $x=80$ (wt%) のものを反射放熱層に用い、記録層にA g-I n-S b-T e-P-Z nを用いた以外は実施例1と同様にして記録媒体を作製した。得られた記録媒体のディスク特性を表2に示す。

【0029】〔実施例9〕 AgXPd_{1-x} 合金として $x=80$ (wt%) のものを反射放熱層に用い、記録層にA g-I n-S b-T e-C-Z nを用いた以外は実施例1と同様にして記録媒体を作製した。得られた記録媒体のディスク特性を表2に示す。

【0030】〔比較例1〕 AgXPd_{1-x} 合金として $x=80$ (wt%) のターゲットを作製し、反射放熱層のA gとP dの濃度分布を均一にするため、スパッタ法により反射放熱層を作製した以外は実施例1と同様にして記録媒体を作製した。得られた記録媒体のディスク特性とモニターガラス上に成膜されたA g-P d膜の熱伝導率と反射率の測定を行った。結果を表1および表2に示す。

【0031】〔比較例2〕A gのみ反射放熱層に用いた以外は実施例1と同様にして記録媒体を作製した。得られた記録媒体のディスク特性とモニターガラス上に成膜されたA g膜の熱伝導率と反射率の測定を行い、結果を表1および表2に示す。

【0032】〔実施例10〕 AgXPd_{1-x} 合金として $x=80$ (wt%) のものを反射放熱層に用い、記録層にA g-I n-S b-T eを使用した以外は実施例1と同様にして記録媒体を作製した。得られた記録媒体のディスク特性を表2に示す。

【0033】

【表1】

	熱伝導率 (w/m・k)		反射率 (%), $\lambda=780\text{nm}$			
	大気中 成膜 24 時 間後	亜硫酸ガス 雰囲気 50 時間保持後	大気中 成膜 24 時間後		亜硫酸ガス雰囲気 50 時間保持後	
			自由液 面側	基板側	自由液 面側	基板側
実施例 1	189	185	88	98	82	96
実施例 2	185	183	85	95	81	94
実施例 3	177	177	80	94	79	94
実施例 4	171	171	78	92	76	89
実施例 5	228	98	94	99	53	62
実施例 6	168	158	76	82	71	82
実施例 7	185	183	82	95	81	94
実施例 8	185	183	82	95	81	94
実施例 9	185	183	82	95	81	94
比較例 1	189	149	88	88	71	71
比較例 2	283	72	99	99	40	40
実施例 10	185	183	82	95	81	94

【0034】

【表 2- (1)】

	各雰囲気下保持後のオーバーライトジッター値 (ns)				
	大気中成膜 24 時間後				
	1 回目	500 回目	1000 回目	3000 回目	5000 回目
実施例 1	8.2	8.7	9.3	12.5	14.7
実施例 2	8.3	8.7	9.0	10.9	13.2
実施例 3	8.7	8.9	9.3	11.8	14.9
実施例 4	8.9	9.1	9.5	12.6	15.0
実施例 5	7.9	8.3	8.8	10.4	12.8
実施例 6	9.7	10.2	11.3	13.7	16.9
実施例 7	7.9	8.1	8.5	10.2	12.2
実施例 8	8.1	8.4	8.9	10.5	12.5
実施例 9	8.1	8.4	8.8	10.6	12.5
比較例 1	8.4	8.8	9.2	11.1	13.5
比較例 2	7.7	8.0	8.4	10.0	12.3
実施例 10	9.6	10.2	11.1	14.3	17.5

【0035】

【表 2- (2)】

	各雰囲気下保持後のオーバーライトジッター値 (ns)				
	亜硫酸ガス雰囲気50時間保持後				
	1 回目	500 回目	1000 回目	3000 回目	5000 回目
実施例1	8.5	8.9	9.6	12.9	15.1
実施例2	8.3	8.7	9.3	11.3	13.8
実施例3	8.7	8.9	9.4	11.9	15.4
実施例4	8.9	9.2	9.7	12.9	15.6
実施例5	14.1	破損	同左	同左	同左
実施例6	9.8	10.4	11.7	14.0	17.4
実施例7	8.0	8.3	8.8	10.5	12.7
実施例8	8.2	8.4	9.2	10.7	12.8
実施例9	8.2	8.5	9.0	10.9	12.9
比較例1	10.1	11.3	12.9	14.4	17.9
比較例2	破損	同左	同左	同左	同左
実施例10	9.7	10.5	11.5	14.7	17.9

【0036】表1および表2-1~2から明らかなように、反射放熱層に使用する材料としてAgXPd_{1-x}合金を用いたとき、そのAgの濃度が反射放熱層の膜厚方向においてレーザー光の入射側で高く自由表面側ではPdの濃度を高くした場合、xが60%≦x≦90%の範囲内においては亜硫酸ガスの雰囲気中でも熱伝導率や反射率等の特性が劣化することはない。また、ディスク特性のジッター値も良好であり、繰り返し特性も優れていることが分かる。ただし、xが90%を超えると硫化の影響が現れ始め、その特性は急激に劣化する。また、xが60%より小さい場合は熱伝導率が小さくなるため熱の放熱効果が低下し、繰り返し後のジッター特性が劣化することが分かる。さらにまた、記録層にN、P、Zn、C、CIを添加した場合は実施例10の結果からも分かるように繰り返し特性が向上する。

【0037】

【発明の効果】以上のように、相変化型光記録媒体の反射放熱層をAg-Pd、Al-Ti、Al-Niまたは

Al-Zrの合金で、かつ、AgまたはAlの濃度をレーザー光の入射側で高く自由表面側に近づくほど低くして、一方、Pd、Ti、NiまたはZrの濃度をレーザー光の入射側で低く、自由表面側に近づくほど高くなる濃度勾配をつけて形成することによって、亜硫酸ガス雰囲気中でも熱伝導率や反射率の劣化がなく、また、ディスク特性のジッター値も良好で、繰り返し特性も優れた相変化型光記録媒体が得られる。

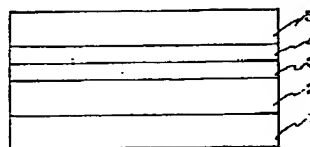
【図面の簡単な説明】

【図1】相変化型光記録媒体の一例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 下部誘電体保護層
- 3 記録層
- 4 上部耐熱保護層
- 5 反射放熱層

【図1】



11
レーザー光